



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 44 22 624 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 23 C 26/00
C 23 C 30/00
// H01M 8/12

②1 Aktenzeichen: P 44 22 624.1
②2 Anmeldetag: 28. 6. 94
④3 Offenlegungstag: 4. 1. 96



DE 44 22 624 A 1

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Schnöller, Manfred, Dr., 85778 Haimhausen, DE;
Schmidt, Harald, Dr., 81739 München, DE

⑤4 Verfahren zum Schutz eines metallischen chromhaltigen Körpers

⑤7 Chromhaltige metallische Körper bilden unter oxidierenden Bedingungen eine Chromoxidschicht, aus der bei hohen Temperaturen flüchtige Chromverbindungen abdampfen können. Zur Passivierung eines solchen chromhaltigen Körpers wird vorgeschlagen, auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Körpers eine Schutzschicht aus einem oxidischen Chromat aufzubringen. Die Schutzschicht umfaßt dabei die Chromate der Übergangsmetalle (Gruppe IB bis VIIIB des Periodensystems) und wird vorzugsweise mit einem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht.



DE 44 22 624 A 1

Werden Metalle bei hohen Temperaturen einer Atmosphäre ausgesetzt, die Sauerstoff oder andere oxidierende Bestandteile enthält, kann es insbesondere bei unedlen Metallen zu einer Oberflächenoxidation kommen und in deren Folge zur Korrosion. Mit steigender Temperatur und steigendem Partialdruck des Oxidationsmittels erhöht sich auch die Korrosionswirkung. Gegenstände aus metallischen Werkstoffen, die solcher verstärkter Korrosion ausgesetzt sind, müssen dagegen entsprechend geschützt werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, ausreichend edle Metalle oder Legierungen zu verwenden, die einer Oxidation widerstehen.

Als weitere Möglichkeit können solche metallischen Werkstoffe verwendet werden, die zumindest ein Metall enthalten, welches unter den oxidierenden Bedingungen eine stabile Oxidschicht zu bilden vermag, die weiteren korrodierenden Angriffen standhalten kann. Solche stabilen Schutzschichten werden beispielsweise von den Metallen Aluminium und Chrom gebildet.

Werden an den metallischen Werkstoff jedoch weitere Anforderungen wie zum Beispiel eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gestellt, so scheiden wegen geringerer Leitfähigkeit bereits die Aluminiumoxide aus.

Doch auch die sich selbst bildenden Cr_2O_3 -Deckschichten sind für einige Anwendungen chromhaltiger metallischer Leiter nicht geeignet. Trotz der oberflächlich gebildeten festen Chromoxide werden bei höheren Temperaturen flüchtige Chromverbindungen freigesetzt. Dies kann nachteilige Auswirkungen vor allem in der Umgebung der Chromoxid-haltigen metallischen Leiter haben.

In einer Hochtemperaturbrennstoffzelle können die gasführenden Anoden- und Kathodenräume beispielsweise mit einer metallischen Platte, der sogenannten bipolaren Platte voneinander getrennt werden. Auf der Kathodenseite ist die bipolare Platte dabei Temperaturen von zum Beispiel 950°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre unter einem Druck von bis zu 16 Bar ausgesetzt.

Unter diesen Bedingungen wurden verschiedene chromhaltige Werkstoffe auf ihre Beständigkeit getestet, indem vor allem benachbarte Schichten auf einen Chromgehalt untersucht wurden. Dabei zeigte sich, daß insbesondere in der porösen Kathodenschicht, die in der Hochtemperaturbrennstoffzelle der bipolaren Platte direkt benachbart ist, clusterförmige Anreicherungen von Chrom erfolgen, die dort über einen Gasphasentransport abgeschieden werden. Im Betrieb der Brennstoffzelle, das heißt unter Stromfluß, reichern sich die Chromverbindungen sogar an der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode an und führen zu einer Verschlechterung der elektrischen Zellwerte und insbesondere deren Langzeitstabilität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Schutz eines metallischen chromhaltigen Körpers anzugeben, damit dieser insbesondere als bipolare Platte in Hochtemperaturbrennstoffzellen dienen kann. Mit dem Verfahren soll der Körper bei hohen Temperaturen chemisch und thermodynamisch stabil werden und insbesondere unter Stromfluß wenig oder keine Diffusion von Bestandteilen in benachbarten Schichten zeigen und dabei ausreichend elektrisch leitfähig bleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Es wurde gefunden, daß ein chromhaltiger metallischer Körper durch Aufbringen einer Schutzschicht aus einem oxidischen Chromat von Übergangsmetallen gegen das Abdampfen von Chromverbindungen stabil gemacht werden kann. Selbst bei Auslagerung eines solchen Körpers bei Temperaturen von über 900°C unter einer oxidierenden Atmosphäre können in der Nachbarschaft des Körpers keine Chromablagerungen bzw. ein erhöhter Chromgehalt festgestellt werden. Da außerdem die Schutzschicht bzw. der mit der Schutzschicht versehene Körper ausreichend elektrisch leitfähig bleibt, wird es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals möglich, chromhaltige Legierungen zur Herstellung von bipolaren Platten für Hochtemperaturbrennstoffzellen einzusetzen, bzw. solche bipolaren Platten dadurch erst für einen Langzeitbetrieb der Hochtemperaturbrennstoffzelle geeignet zu machen. Mit der Schutzschicht werden außerdem Diffusionsvorgänge zwischen dem metallischen chromhaltigen Körper (bipolare Platte) und direkt damit in Kontakt stehenden funktionellen Teilen aus anderen Materialien unterdrückt.

Als bevorzugte Schutzschicht wird erfindungsgemäß ein Chromat von Lanthan oder Yttrium aufgebracht, welches mit anderen Metallionen dotiert sein kann. Mit einer solchen Dotierung können spezielle Eigenschaften der Schutzschicht beeinflußt werden, die für eine gewünschte Anwendung des Körpers erforderlich sind. Bei Verwendung des Körpers als bipolare Platte in Hochtemperaturbrennstoffzellen ist beispielsweise eine Erdalkalidotierung von Vorteil. Eine Dotierung mit Sr oder Ca reduziert den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schutzschicht und schafft somit eine zusätzliche Pufferschicht zwischen der bipolaren Platte und den übrigen, aus Keramik bestehenden funktionellen Schichten der Hochtemperaturbrennstoffzelle. Dies vermindert den bei Temperaturbelastung auftretenden thermisch mechanischen Streß innerhalb der Zelle, wodurch letztendlich die Lebensdauer der Zelle erhöht wird.

Zum Aufbringen der Schutzschicht wird vorzugsweise ein Sol-Gel-Verfahren eingesetzt. Damit lassen sich in einfacher Weise homogene und hochdichte Schutzschichten erzeugen, die außerdem auf dem metallischen Körper eine gute Haftung besitzen.

In der einfachsten Ausführungsform der Erfindung wird auf einer Oberfläche des Körpers eine Sol-Gel-Schicht aufgebracht, die die gewünschten Kationen, vorzugsweise in Form von metallorganischen Verbindungen, im gewünschten Verhältnis in gelöster Form enthält. Das Aufbringen kann durch Aufschleudern, Tauchen oder Aufsprühen einer die gewünschten Metallionen enthaltenden Sol-Schicht nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Durch eine Temperaturbehandlung, die ein abschließendes Aufheizen auf eine Temperatur von 700 bis 950° umfaßt, wird die aufgebrachte Schicht kalziniert und schließlich in die gewünschte Chromatschicht überführt.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird zunächst eine chromfreie Sol-Schicht auf dem Körper aufgebracht, welche bis auf das Chrom alle Kationen der gewünschten Schutzschicht im richtigen Verhältnis enthält. Während der bereits genannten Temperaturbehandlung bis ca. 950°C reagiert diese chromfreie Schicht mit dem chromhaltigen metallischen Körper unter Ausbildung der gewünschten Chromate (zum Bei-

spiel Lanthanchromat). Dabei werden aus dem Körper abdampfende Chromverbindungen in die sich ausbildende Schutzschicht eingebaut. Das Entstehen einer Chromoxidschicht auf dem chromhaltigen metallischen Körper wird dadurch vermieden. Die Schutzschicht haftet gut auf dem Körper.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird zunächst eine chromfreie metallische Hilfsschicht auf dem Körper aufgebracht, welche die übrigen Kationen der Schutzschicht im gewünschten Verhältnis enthält. Zum Aufbringen sind bekannte Dünnschichtverfahren geeignet, beispielsweise thermisches Verdampfen oder Elektronenstrahlverdampfen, Sputtern oder CVD-Verfahren wie beispielsweise MOCVD. Durch Reaktion mit dem chromhaltigen Körper kann auch diese Hilfsschicht während einer Temperaturbehandlung in die Schutzschicht überführt werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden mehrere Sol-Gel-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung übereinander auf der Oberfläche des Körpers aufgebracht und während einer gemeinsamen Temperaturbehandlung in eine mehrlagige Schutzschicht überführt. Die Zusammensetzung der Einzelschichten kann dabei so variiert werden, daß für einzelne Bestandteile der Chromatschicht ein Konzentrationsprofil und dabei gleichzeitig das damit verbundene Eigenschaftsprofil erzeugt wird. Beispielsweise ist es dadurch möglich, innerhalb der mehrlagigen Schutzschicht einen Gradienten des Ausdehnungskoeffizienten zu erzeugen, beispielsweise durch nach außen zunehmende Dotierung mit einem Erdalkalium, beispielsweise mit Strontium. Auch andere Eigenschaften der Schutzschicht können so maßgeschneidert werden. Das Sol-Gel-Verfahren ist dabei zur Herstellung der mehrlagigen Schutzschicht besonders geeignet, da es trotz des mehrschichtigen Aufbaus zu einer makroskopisch homogenen und dichten Schutzschicht führt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen fünf Figuren näher erläutert.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen im schematischen Querschnitt verschiedene Verfahrensstufen bei der Aufbringung einer Schutzschicht auf einem metallischen Körper.

Fig. 5 zeigt in einer schematischen Aufrißzeichnung eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, bei der die bipolare Platte erfindungsgemäß mit einer Schutzschicht versehen ist.

Ausführungsbeispiele

Fig. 1: Ein chromhaltiger metallischer Körper 1, beispielsweise eine Platte aus einer hochtemperaturbeständigen Chromlegierung soll auf einer Oberfläche mit einer Schutzschicht der allgemeinen Zusammensetzung $(La_ySr_{1-y})CrO_{3-x}$ versehen werden ($0 < y \leq 1$). Dazu wird zunächst ein Sol bereitet, welches die Metallionen (außer Chrom) in Form geeigneter zum Beispiel metallorganischer Verbindungen in der richtigen Zusammensetzung enthält. Beispielsweise werden dazu wäßrige Lösungen der entsprechenden Citrate in alkoholischer Verdünnung hergestellt, beispielsweise in einem Mol-Verhältnis $La : Sr = 4 : 1$ ($y = 0,8$). Das Sol 2 wird in einem geeigneten Verfahren auf der Oberfläche des Körpers (Platte) 1 aufgebracht, beispielsweise aufgeschleudert.

Mit einem geeigneten Temperaturprogramm wird das Sol kalziniert. Anschließend wird der mit der kalzinierten Gel-Schicht versehene Körper 1 unter sauer-

stoffhaltiger Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 700 bis 950°C gebracht. Von der Oberfläche des Körpers 1 abdampfende Chromverbindungen diffundieren in die darüber aufgebrachte Schicht ein und verbinden sich mit den dort vorliegenden Metalloxiden zum angestrebten Chromat, wobei sich die Schutzschicht 3 ausbildet (siehe Fig. 2).

Eine geeignete Schutzschicht 3 besitzt eine Dicke von mindestens 1 µm, welche ausreichend ist, um das Abdampfen von Chromverbindungen vom chromhaltigen metallischen Körper zu unterbinden. Werden andere Beschichtungsverfahren für die Schutzschicht 3 gewählt, die eine weniger dichte Chromatschicht erzeugen, so kann eine höhere Schichtdicke erforderlich sein. Eine Schichtdicke von 30 µm ist jedoch in allen Fällen ausreichend.

Fig. 3: In einem weiteren Ausführungsbeispiel soll auf einem chromhaltigen metallischen Körper 1 eine mehrlagige Schutzschicht aus unterschiedlichen Chromateinzelschichten aufgebracht werden. Dazu werden verschiedene metallionenhaltige Lösungen vorbereitet, die die Ionen y, Sr und Cr in einem Verhältnis von $(1-x) : x : 1$ enthalten, wobei x beispielsweise zwischen 0 und 0,2 gewählt wird.

Entsprechend dem ersten Ausführungsbeispiel wird nun eine erste Sol-Schicht 2a über dem Körper 1 aufgebracht, beispielsweise durch Aufschleudern. Nach Trocknen und Kalzinieren der Schicht wird darüber eine zweite Sol-Schicht 2b aufgebracht und ebenfalls getrocknet und kalziniert. Darüber wird in gleicher Weise eine dritte Sol-Schicht 2c aufgebracht, getrocknet und kalziniert. Die drei Sol-Schichten weisen unterschiedliche, von 2a nach 2c ansteigende Strontiumgehalte auf.

Der mit den kalzinierten Sol-Gel-Schichten versehene Körper wird nun unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf eine Temperatur von ca. 700 bis 950°C gebracht. Dabei entsteht eine makroskopisch einheitliche dichte Schutzschicht 3' der entsprechenden Chromate $(Y_{1-x}Sr_x)CrO_3$ mit einem nach außen hin ansteigenden Strontiumgehalt. Mit ansteigendem Strontiumgehalt nimmt gleichzeitig der thermische Ausdehnungskoeffizient der Chromate ab. Die erzeugte Schutzschicht 3' ist daher in vorteilhafter Weise zusätzlich als Zwischenschicht für einen Aufbau geeignet, in dem der metallische Körper 1 mit einer beispielsweise keramischen Schicht von niedrigerem Ausdehnungskoeffizienten verbunden wird. So können sich thermisch mechanische Spannungen über die gesamte Dicke der als Zwischenschicht dienenden Schutzschicht 3' abbauen und so unschädlich gemacht werden.

Fig. 5 zeigt in perspektivischer Aufrißzeichnung die Bestandteile bzw. die funktionellen Schichten einer einzelnen planaren Hochtemperaturbrennstoffzelle, wie sie zum Beispiel aus DE-39 22 673 bekannt ist. Kernstück dieser Zelle ist der Festkörperelektrolyt 5, der kathodenseitig mit einer Schicht aus Kathodenmaterial 4 und anodenseitig mit einer Schicht aus Anodenmaterial 6 beschichtet ist. Als Anodenmaterial dient beispielsweise ein Cermet. Der mit den Elektroden 4 und 6 beschichtete Festkörperelektrolyt 5 trennt den Kathodenraum vom Anodenraum, wo jeweils die zur Reaktion erforderlichen Gase Sauerstoff und Wasserstoff zugeführt werden. Die zum Transport der Gase erforderlichen Gaskanäle 8 sind in der benachbarten Schicht 9 ausgebildet, welche in diesem Fall aus der bipolaren Platte besteht. Diese ist erfindungsgemäß aus einem metallischen chromhaltigen Körper 1 ausgebildet, welcher mit einer Schutzschicht 3 aus oxidischem Chromat ver-

sehen ist. Für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist die Schutzschicht 3 zumindest auf der Kathodenseite der bipolar n Platte 9 erforderlich, da nur dort eine oxidierende Atmosphäre anliegt. Die in der bipolaren Platte 9 angeordneten Gaskanäle 8 besitzen beispielsweise die Form von geraden, zueinander parallelen Kanälen.

Der metallische chromhaltige Körper ist aus einem hochtemperaturfesten Material ausgewählt, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient den übrigen Bestandteilen der Hochtemperaturbrennstoffzelle angenähert ist und besteht beispielsweise aus einer Legierung, die 94 Prozent Chrom enthält.

Als Material für die auf der Kathodenseite ganz flächig aufgebrachte Schutzschicht 3 wird vorzugsweise ein Chromat eines Metalles gewählt, welches bereits Bestandteil einer der übrigen funktionellen Schichten der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist. Vorzugsweise werden also Chromate von Yttrium und Lanthan verwendet, die beispielsweise mit Strontium oder Calcium dotiert sein können.

Auch anodenseitig, also in direkter Nachbarschaft zur Anodenschicht 6, ist eine bipolare Platte 10 angeordnet, in deren Oberfläche die Gaskanäle 11 für den Wasserstoff ausgebildet sind.

Die bipolaren Platten 9 und 10 dienen sowohl zum Ableiten des in der Hochtemperaturbrennstoffzelle erzeugten Stroms, als auch zum Trennen zweier benachbarter Zellen in einem Brennstoffzellenstapel. Dabei trennt die bipolare Platte 9 den Kathodenraum der dargestellten Zelle vom Anodenraum der darüber liegenden (nicht dargestellten) Zelle. Die bipolare Platte 10 dagegen trennt den Anodenraum der dargestellten Zelle vom Kathodenraum der darunter angeordneten benachbarten Zelle. Entsprechend sind auch in den gegenüberliegenden Oberflächen der bipolaren Platten 9 und 10 wiederum Gaskanäle ausgebildet.

Zum Betrieb der Hochtemperaturbrennstoffzelle werden die in der Fig. 5 dargestellten funktionellen Schicht in der angegebenen Reihenfolge übereinander geschichtet, wobei sich in einem Brennstoffzellenstapel die Aufeinanderfolge der Schichten beliebig oft wiederholen kann. Mit geeigneten Maßnahmen wird die Brennstoffzelle nach außen gasdicht abgedichtet.

Unter Verwendung des erfindungsgemäß mit einer Schutzschicht versehenen metallischen Körpers als bipolare Platte 9, 10 wird eine langzeitstabile Hochtemperaturbrennstoffzelle erhalten. Zumindest im Bereich der bipolaren Platte 9, 10 findet dabei praktisch keine Diffusion zwischen benachbarten Schichten statt, die die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Brennstoffzelle nachteilig beeinflussen könnte. Gegenüber bekannten bipolaren Platten wird mit den erfindungsgemäß mit einer Schutzschicht versehenen bipolaren Platten (Körpern 1) eine verbesserte Langzeitstabilität der Hochtemperaturbrennstoffzelle unter Betriebsbedingungen erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz eines Körpers (1) aus einer chromhaltigen Legierung gegen das Abdampfen von Chromoxid bei hohen Temperaturen, bei dem auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Körpers eine Schutzschicht (3) aus einem oxidischen Chromat der allgemeinen Formel $M_3(\text{CrO}_3)_n$ aufgebracht wird, wobei M ein n-wertiges Metall oder eine formal annähernd n-wertige Mischung

mehrerer Metalle umfaßt, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Übergangsmetalle (Gruppe IB bis VIIIB des Periodensystems).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Schutzschicht (3) aus einem Chromat aufgebracht wird, das mit Erdalkali dotiert ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die Schutzschicht (3) mit einem Sol-Gel-Verfahren (2) aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem zunächst eine zumindest Chrom und Lanthan oder Chrom und Yttrium enthaltende Sol-Gelschicht auf der Oberfläche aufgebracht und getrocknet wird und anschließend bei einer Temperatur von mehr als 700°C in die Schutzschicht (3) überführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zunächst eine chromfreie Hilfsschicht (2) auf dem Körper (1) aufgebracht wird, welche zumindest Lanthan oder Yttrium umfaßt, und bei dem anschließend die Hilfsschicht (2) bei einer Temperatur von mehr als 700°C durch Reaktion mit aus dem Körper abdampfenden Chromverbindungen in die Schutzschicht (3) überführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem mehrere in ihrer Zusammensetzung differierende Hilfs- oder Sol-Gel-Schichten (2a, 2b, 2c) übereinander auf der Oberfläche aufgebracht und anschließend bei erhöhter Temperatur in eine mehrlagige Schutzschicht (3) überführt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Schutzschicht (3) bei einer Temperatur von über 900°C erzeugt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem eine Schutzschicht (3) der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{A}, \text{Sr})\text{CrO}_3-x$ erzeugt wird, wobei A für La oder Y steht, das Molverhältnis $\text{Sr}/(\text{A} + \text{Sr})$ bis zu 0,5 betragen kann und x den durch das zweiwertige Sr bedingten stöchiometrischen Korrekturbetrag darstellt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG 1

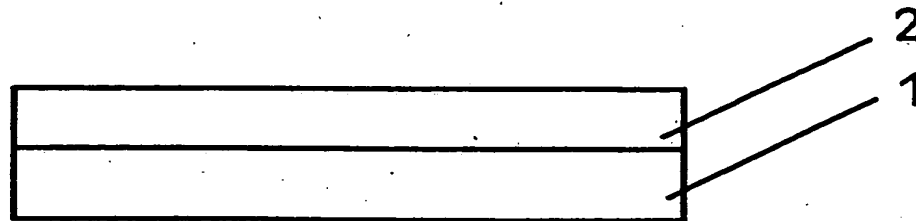


FIG 2

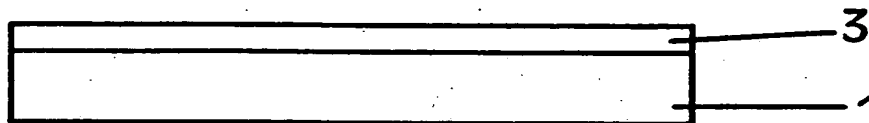


FIG 3

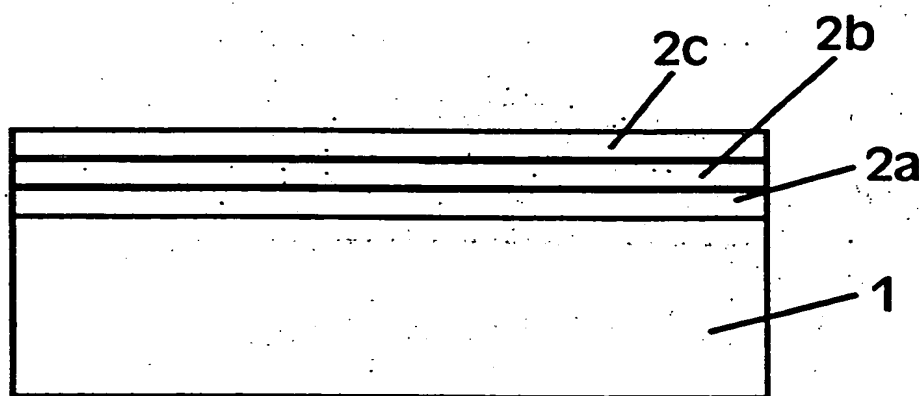


FIG 4

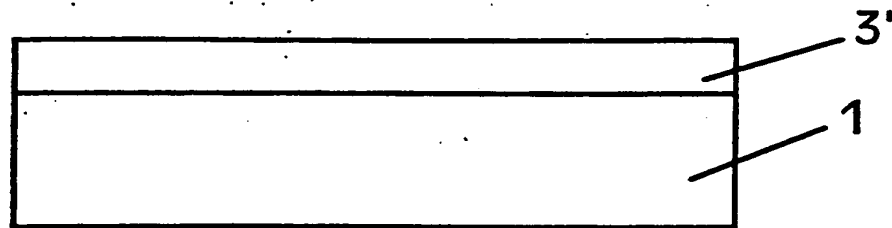


FIG 5

